

# SEMINARSKI RAD

NADA DIANEK

UTJECAJ UGLJIKOVOG DIOKSIDA NA KORALJE



INFLUENCE OF THE CARBON DIOXIDE ON  
CORAL REEFS

NADA DIANEK

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
BIOLOŠKI ODSJEK  
FACULTY OF SCIENCE  
UNDERGRADUATE OF BIOLOGY  
VODITELJ: DOC. DR. SC. PETAR KRUŽIĆ

ZAGREB, 2009.

## SADRŽAJ

1) Uvod .....	3
2) Atmosfera .....	4
3) Voda .....	6
4) Morska voda .....	7
5) Ciklus ugljika .....	8
6) Ugljikov dioksid u moru .....	10
a. Ravnoteža .....	10
b. Utjecaj temperature, saliniteta i tlaka .....	12
c. Topljivost $\text{CaCO}_3$ i zasićenost morske vode .....	13
d. Ukupna bazičnost oceana .....	15
7) Taksonomija i biologija koralja .....	16
a. Taksonomija: .....	16
b. Biologija koralja: .....	16
8) Utjecaj porasta koncentracije ugljikovog dioksida na koralje .....	19
9) Utjecaj ugljikovog dioksida na koralje kroz geološka razdoblja .....	20
10) Zaključak .....	23
11) Literatura .....	24

## 1) Uvod

Ugljikov dioksid ( $\text{CO}_2$ ) je najvažniji staklenički plin, nakon vodene pare u Zemljinoj atmosferi. Više od 98 % ugljika sačuvano je u oceanima kao otopljeni anorganski ugljik. Koncentracija atmosferskog  $\text{CO}_2$  mijenjala se tijekom glacijala i interglacijala, s niskim vrijednostima za vrijeme glacijala. Početkom industrijske revolucije utjecaj na globalni ciklus ugljika postaje sve veći. Spaljivanjem ugljena, plina i ulja te sječom šuma povećala se koncentracija atmosferskog  $\text{CO}_2$  u odnosu na zadnje glacijalno doba i vrijeme prije industrijske revolucije. Rezultat toga je povećanje koncentracije  $\text{CO}_2$  u oceanima, što uzrokuje povećanje kiselosti gornjeg sloja oceana. Razumijevanje prošlosti i predviđanje budućih promjena ciklusa ugljika u moru zahtijeva nekoliko pitanja od kojih su dva najvažnija:

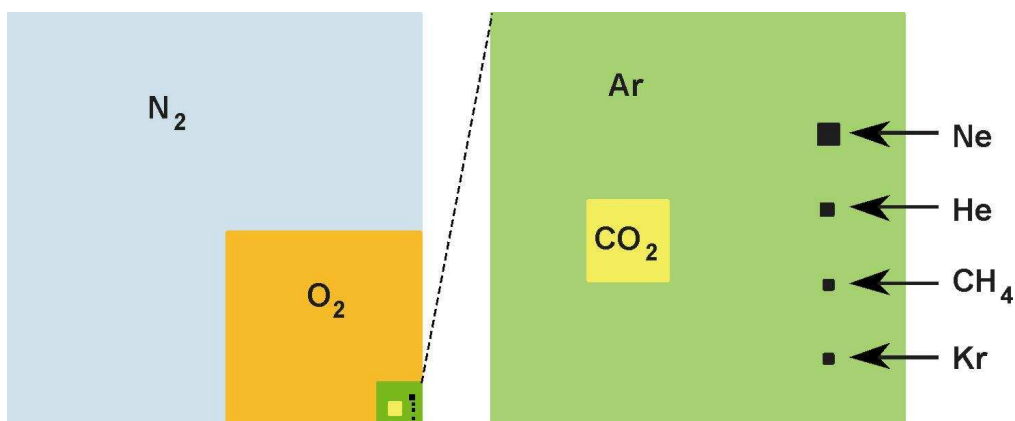
1. Koji proces je odgovoran za promjene koncentracije  $\text{CO}_2$  za vrijeme glacijala i interglacijala? (vidi naslov: Utjecaj  $\text{CO}_2$  na koralje kroz geološka razdoblja str.20)
2. Kako ocean odgovara na antropogene promjene i prirodne varijacije? (vidi naslov:  $\text{CO}_2$  u moru str.10)

## 2) Atmosfera

Atmosfera je smjesa plinova koji okružuju Zemlju i prate njenu rotaciju. Vezana je uz Zemlju gravitacijskim silama, dok u višim slojevima, iznad 1000 m, prevladavaju elektromagnetske interakcije. Masa atmosfere iznosi  $5,2 \cdot 10^{18}$  kg, što je za šest redova veličine manje od mase Zemlje. S obzirom na sastav, atmosferu možemo podijeliti na donji sloj ili homosferu, koja se proteže do visine od 95 km, te gornji sloj ili heterosferu, iznad 95 km. Homosfera ima približno konstantan sastav, njena relativna molekulska masa se ne mijenja ( $M_r = 28,965$ ), dok joj se gustoća brzo smanjuje s visinom. Sastav heterosfere mijenja se s visinom zbog gravitacijskog razdvajanja plinske smjese. U njoj egzistiraju molekule, atomi i ioni pa se relativna molekulska masa smanjuje s visinom. Lakši plinovi, kao što su vodik i helij, mogu se otrgnuti od gravitacijskog utjecaja Zemlje i pobjeći u Svemir. U homosferi je difuzija relativno spora pa je njen sastav određen miješanjem (vjetar, zračne struje), dok je u heterosferi difuzija važan oblik transporta tvari.

Atmosfera se, kao plinska smjesa, najvećim dijelom sastoji od dušika, kisika, argona te ugljikovog dioksida. U vrlo malim količinama prisutni su ostali plemeniti plinovi, metan, dušikovi oksidi, vodik, ugljikov monoksid, organski spojevi i ozon. Udio vodene pare je vremenski i prostorno vrlo promjenjiv.

4



Slika 1 . Sastav Zemljine atmosfere.

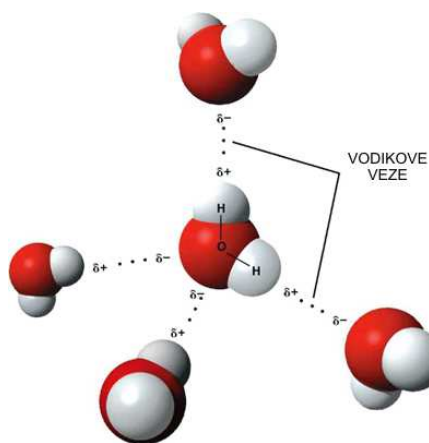
Gustoća, a s njom i tlak, eksponencijalno padaju s visinom. Polovica ukupne mase atmosfere nalazi do 5,5 km visine, a 99 % mase nalazi se do visine od 30 km.

Tablica 1. Sastav suhe atmosfere i vrijeme zadržavanja u troposferi.

Plin	Brojevni udio %	Vrijeme zadržavanja u troposferi
Argon	0,934	
Neon	0,0018	
Kripton	0,000114	
Ksenon	0,0000087	
Dušik	78,1	$1,6 \cdot 10^7$ god.
Kisik	20,9	3000 god.
Ugljikov dioksid	0,035	15 god.
Metan	0,00015	6 god.
Vodik	0,000053	4 god.
Dušikov(I) oksid	0,000027	20. god
Ugljikov monoksid	0,000013	0,1 god.
H <sub>2</sub> S/SO <sub>2</sub>	promjenjiv	10 dana
Amonijak	promjenjiv	
NO/NO <sub>2</sub>	promjenjiv	
Voda	promjenjiv	10 dana
Ozon	promjenjiv	0,3 god.
Helij	0,000524	$10^7$ god
Radon	Promjenjiv	3 dana.

### 3) Voda

Molekula vode sastoji se od jednog elektronegativnijeg atoma kisika i dva elektropozitivnija atoma vodika povezanih kovalentnom vezom. Molekule vode međusobno su povezane vodikovom vezom. Vodikova veza je najjača elektrostatska interakcija. Molekularna struktura



Slika 2. Molekula vode

vode mijenja se promjenom temperature, što joj omogućuje postojanje u sva tri agregatna stanja. U čvrstom agregatnom stanju molekule vode se minimalno gibaju (vibriraju) i stvaraju kristalnu strukturu. U kristalu, molekule su maksimalno udaljene zbog čega se led širi (veće je gustoće) i pluta jer je iste mase kao i tekuća voda ali većeg volumena. Za otapanje leda potrebna je vrlo velika količina energije. Kako temperatura raste, molekule se više gibaju i kidaju vodikove veze. Gustoća počinje rasti, jer molekule vode popunjavaju prazne

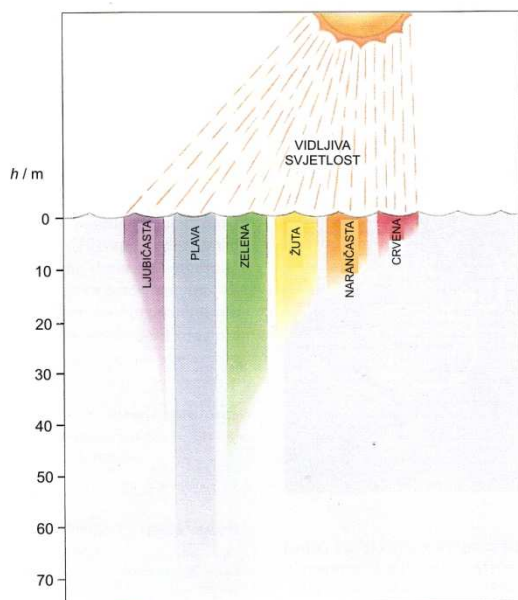
prostore unutar kristalne strukture sve do njene najveće gustoće pri +4 °C. Tijekom otapanja leda temperatura ostaje stalna (0 °C), dok sav led ne prijeđe u tekuću vodu. Kada se led otopi, molekule se u nakupinama sve brže gibaju i porastom temperature polako počinju kidati preostale vodikove veze. Kako temperatura još više raste, molekule se sve brže kreću i sudaraju. Sudarima se počinju međusobno odbijati, dok se ne otrgnu i ne pobjegnu u plinovitu fazu. Tada se pojedinačne molekule vode nasumično kreću i međusobno sudaraju. Voda ima relativno visoko talište i vrelište, što se može pripisati utjecaju vodikovih veza. Također ima i veliki toplinski kapacitet, zbog kojeg se temperatura vode ne mijenja zajedno s naglim promjenama temperature na kopnu. Voda je dobro otapalo, što znači da su ioni prisutni u njoj okruženi molekulama vode (hidratizirani).

6

#### 4) Morska voda

Tablica 2. Molalnost morske vode kod saliniteta od  $S = 35$  psu.

	$b / \text{mol kg}^{-1}$
$\text{Cl}^-$	0,54586
$\text{Na}^+$	0,46906
$\text{Mg}^{2+}$	0,05282
$\text{SO}_4^{2-}$	0,02824
$\text{Ca}^{2+}$	0,01028
$\text{K}^+$	0,01021
$\text{CO}_2$	0,00001
$\text{HCO}_3^-$	0,00177
$\text{CO}_3^{2-}$	0,00026
$\text{B(OH)}_3$	0,00032
$\text{B(OH)}_4^-$	0,00010
$\text{Br}^-$	0,00084
$\text{Sr}^{2+}$	0,00009
$\text{F}^-$	0,00007
$\text{OH}^-$	0,00001



Slika 3. Različite valne duljine različito prodiru kroz morsku vodu. Najviše prodire plava a najmanje crvena

Morska voda sadrži veliku količinu otopljenih iona, od kojih su najviše zastupljeni ioni natrija te klora (Tablica 2.). Također, sadrži i veliku količinu otopljenih plinova, od kojih najviše ima kisika, ugljikovog dioksida i dušika. Plinovi se u vodi bolje otapaju pri nižim temperaturama, a njihova koncentracija u moru ima veliki utjecaj na morski ekosustav. Prosječni salinitet morske vode pri  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  je  $S = 35$  psu. Talište morske vode niže je od tališta čiste vode zbog prisutnosti otopljenih iona. Važno svojstvo mora je i prozirnost (Slika 3.), jer ono direktno utječe na fotosintezu morskih organizama.

7

## 5) Ciklus ugljika

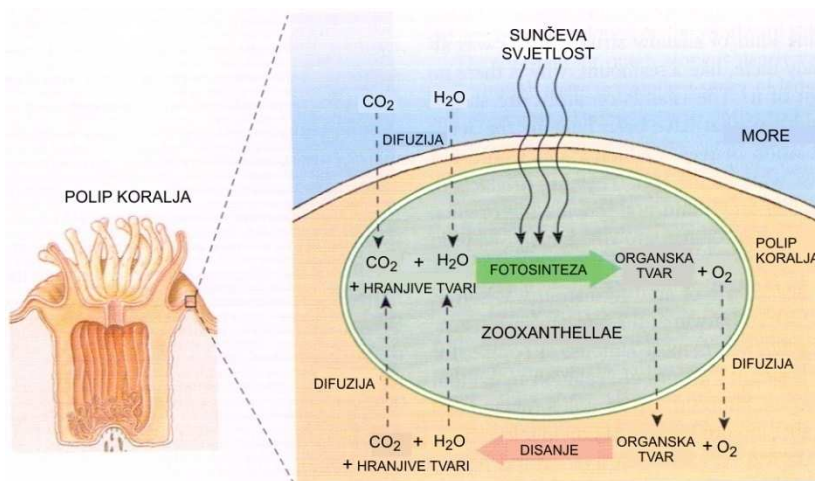
Ugljik je po zastupljenosti u Svemiru četvrti element, dok ga na Zemlji ima samo 0,32 % (težinski), no njegova važnost je puno veća, jer je sav život kakvog poznajemo zasnovan na ugljiku. U neživoj prirodi ugljik se nalazi otopljen u vodi, u karbonatnim stijenama, u fosilnim gorivima te u organskoj tvari u tlu. Udio ugljika u živoj tvari gotovo je 100 puta veći nego u neživoj, što znači da živa bića mogu izdvajati ugljik iz nežive okoline, a kako bi se život mogao održati, potrebno ga je reciklirati.

Ciklus ugljika je biokemijski ciklus u kojem se ugljik izmjenjuje između biosfere, litosfere, hidrosfere i atmosfere. Kruženje ugljika događa se zbog različitih kemijskih, fizičkih, geoloških i bioloških procesa. Ukupni globalni ciklus ugljika može se podijeliti na dva manja ciklusa, geološki i biološki. Geološki ciklus ugljika promatra kretanje ugljika između stijena i minerala, morske vode i atmosfere, a procesi u njemu odvijaju se tijekom milijuna godina. Biološki ciklus odvija se uglavnom između atmosfere i biosfere, i u njemu se procesi odvijaju u puno kraćem vremenu. Ta dva ciklusa nisu sasvim odvojena, jer fotosinteza i respiracija imaju

važnu ulogu i u geološkom ciklusu.

8

Dio ugljika, kojeg je fitoplankton u moru koristio za izgradnju ljušturica, taloži se na dno oceana stvarajući sedimente. Dakle, u biološkim procesima korišten je  $\text{CO}_2$  iz atmosfere, koji je nakon niza godina pohranjen u geološke spremnike.



Slika 4. Ciklus ugljika.

$\text{CO}_2$  u atmosferi je u sprezi sa brzinom primarne proizvodnje u svjetskim oceanima i šumama kontinenata. Rezerve  $\text{CO}_2$  u atmosferi iznose  $10^{11}$  tona, a u hidrosferi  $10^{10}$  tona. Koncentracija  $\text{CO}_2$  u atmosferi ne pada jer se stalno obnavlja respiracijom, fermentacijom i izgaranjem.



Izmjena CO<sub>2</sub> između atmosfere i oceana događa se na granici vodene faze i zraka, na površini oceana. Vjetar izaziva turbulentno miješanje mora do dubine od 80 m i taj sloj dolazi u dodir s atmosferom. Ravnoteža između koncentracije u vodi i u atmosferi postiže se za nekoliko tjedana. Sloj do dubine od 80 m najproduktivniji je sloj, gdje se događa i potrošnja CO<sub>2</sub> za vrijeme fotosinteze, respiracije i razgradnje organske tvari.

CO<sub>2</sub> se otapa u morskoj vodi i u vodi koja prolazi kroz tlo, stvarajući ugljičnu kiselinu, koja može otapati vapnenačke stijene. Ugljik se može vratiti u atmosferu „disanjem“ biljaka i životinja, raspadanjem biljnog i životinjskog tkiva, spaljivanjem organskog materijala, oslobađanjem iz tople morske vode i vulkanskim erupcijama.

Autotrofni organizmi (biljke i fitoplankton) iz anorganske tvari sintetiziraju organske komponente procesom fotosinteze. Zooxanthellae (Dinoflagellati koji žive u simbiozi s polipom koralja) uz svjetlosnu energiju proizvode organsku tvar, koju koristi koralj. Koralj tada razgradi organsku tvar na manje komponente (hranjive tvari), koje tada započinju ciklus ispočetka. Heterotrofni organizmi hrane se autotrofnima (ili njihovim dijelovima) te se tako kao ugljik prenosi biosferom. Produkti fotosinteze koriste se u procesu respiracije (stanično disanje) te se kao CO<sub>2</sub> vraća u atmosferu i vodu (Slika 4.).

Razgradnjom mrtvog organskog materijala u aerobnim uvjetima te izgaranjem biomase nastaju CO<sub>2</sub> i CH<sub>4</sub>. Prijenos iz biosfere u litosferu odvija se kada treset postane dio tla, odnosno kada karbonatne ljušturice postanu dio sedimentnih vapnenačkih stijena.

## 6) Ugljikov dioksid u moru

### a. Ravnoteža

CO<sub>2</sub> je uz dušik (N<sub>2</sub>), kisik (O<sub>2</sub>) i argon (Ar) najzastupljeniji plin u atmosferi. Uz vodenu paru najvažniji je staklenički plin. Većina CO<sub>2</sub> (98%) otopljena je u oceanima u obliku CO<sub>2</sub>(aq), HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq) uz prisustvo H<sup>+</sup>(aq) i OH<sup>-</sup>(aq).

Udvostručenje CO<sub>2</sub> u atmosferi neće uzrokovati udvostručenje ukupnog otopljenog anorganskog ugljika (DIC), već porast od 10 %. To neočekivano malo povećanje posljedica je disocijacije CO<sub>2</sub> i trenutne promjene pH.

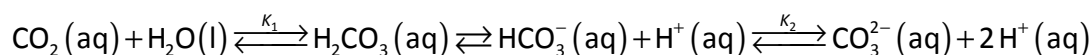
Biološko taloženje CaCO<sub>3</sub> uklonit će anorganski ugljik iz gornjeg sloja oceana, ali neće utjecati na daljnji unos (otapanje) CO<sub>2</sub> u moru.

U oceanu CO<sub>2</sub> egzistira u 3 anorganske forme:

- slobodni CO<sub>2</sub>(aq)
- bikarbonat HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>(aq)
- karbonat CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq)

10

Karbonatne vrste povezane su sljedećim ravnotežama:



gdje su K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub> prva, odnosno druga koncentracijska konstanta ravnoteže disocijacije ugljične kiseline:

$$K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CO}_2]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

pK vrijednost je definirana kao  $\text{p}K = -\lg\left(\frac{K}{\text{mol dm}^{-3}}\right)$ .

Konstante K<sub>1</sub> i K<sub>2</sub> ovise o temperaturi, tlaku i salinitetu.

Zbroj molalnosti otopljenih oblika ugljikova dioksida (CO<sub>2</sub>, aq), bikarbonata (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, aq) i karbonata (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) naziva se ukupni otopljeni anorganski ugljik (DIC):

$$\text{DIC} = \sum b(\text{CO}_{2,\text{tot}}) = b(\text{CO}_2) + b(\text{HCO}_3^-) + b(\text{CO}_3^{2-})$$

Bazičnost ugljika definirana je kao:

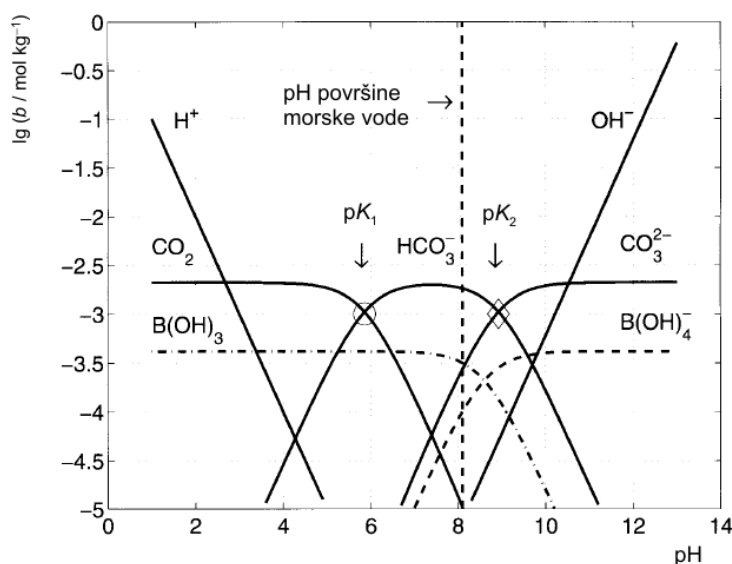
$$CA = b(\text{HCO}_3^-) + 2b(\text{CO}_3^{2-})$$

Ukupna bazičnost definirana je kao:

$$TA = b(\text{HCO}_3^-) + 2b(\text{CO}_3^{2-}) + b(\text{B}(\text{OH})_4^-) + b(\text{OH}^-) - b(\text{H}^+) + \text{manji doprinosi}$$

$$TA = CA + b(\text{B}(\text{OH})_4^-) + b(\text{OH}^-) - b(\text{H}^+) + \text{manji doprinosi}$$

Šest je nepoznatih varijabli  $b(\text{CO}_2)$ ,  $b(\text{HCO}_3^-)$ ,  $b(\text{CO}_3^{2-})$ ,  $c(\text{H}^+)$ , DIC i CA, te četiri jednačbe koje ih povezuju; definicija koncentracijskih konstanta ravnoteže  $K_1$  i  $K_2$  te definicija bazičnosti ugljika i ukupne bazičnosti. Treba doći do barem dvije od navedenih varijabli da se mogu odrediti sve ostale. Najlakše se mogu odrediti varijable koje možemo direktno mjeriti; molalnost otopljenog ugljikovog dioksida ( $b(\text{CO}_2)$ ), koncentracija vodikovih iona ( $c(\text{H}^+)$ ) preko mjerenja pH, ukupni otopljeni anorganski ugljik (DIC) te ukupna bazičnost (TA).



Slika 5. Bjerrum-ov prikaz karbonatnog sustava;

DIC = 2,1 mmol kg<sup>-1</sup>, S = 35 psu,  $\vartheta$  = 25 °C.

Uz pretpostavku da je uzorak površine morske vode u ravnoteži s današnjom atmosferom za  $p\text{CO}_2 = 365 \mu\text{atm}$  uz  $\text{pH} = 8,1$ , DIC = 2,1 mmol kg<sup>-1</sup>, salinitet S = 35 psu te  $\vartheta = 25$  °C. Ako vrijede ove vrijednosti tada vrijede i da je  $b(\text{CO}_2) = 10,4 \mu\text{mol kg}^{-1}$ ,  $b(\text{HCO}_3^-) = 1818 \mu\text{mol kg}^{-1}$  i  $b(\text{CO}_3^{2-}) = 272 \mu\text{mol kg}^{-1}$ .

Iz tih podataka vidljiv je omjer vrsta koje egzistiraju u moru  $b(\text{CO}_2) : b(\text{HCO}_3^-) : b(\text{CO}_3^{2-}) \approx 0,5 \% : 86,5 \% : 13 \%$ . Pri normalnim uvjetima morske vode bikarbonat je dominantna vrsta, zatim slijedi karbonat dok je otopljeni  $\text{CO}_2$  prisutan u vrlo malim količinama.

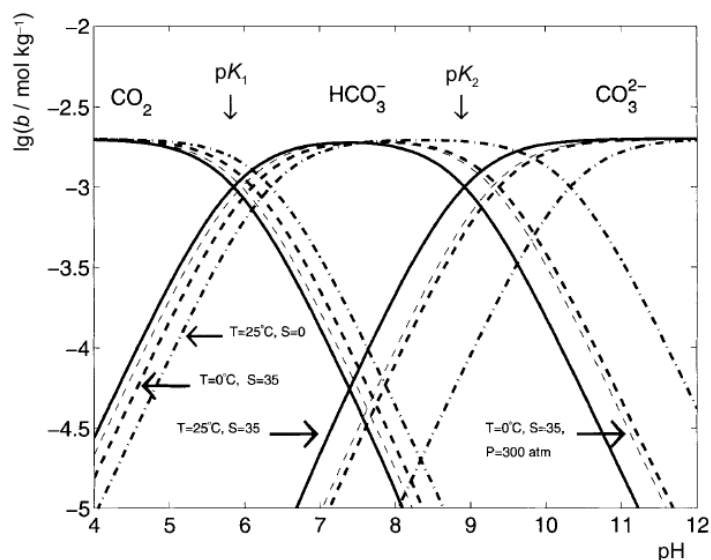
Karbonatni sustav je prirodni pufer za morsku vodu. Dodatkom jake kiseline u morsku vodu  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  se pretvaraju u  $\text{CO}_2$  a pH ostaje između 6 i 8. Dodatkom kiseline molalnosti veće od  $3 \text{ mmol kg}^{-1}$  dolazi do značajnog pada pH vrijednosti.

Procesi koji utječu na karbonatni sustav u oceanima najbolje su opisani promjenom DIC i TA. Antropogeno povećanje  $\text{CO}_2$  povećava DIC ali ne utječe na TA, dok stvaranje (taloženje)  $\text{CaCO}_3$  smanjuje DIC i TA. Sustav se pomiče prema višim vrijednostima  $\text{CO}_2$  pri nižem pH. Fotosintezom se smanjuje DIC, a blago povećava TA. Bitno je napomenuti da su pH i koncentracija karbonatnih vrsta u oceanu povezane raspodjelom DIC-a i TA.

## b. Utjecaj temperature, saliniteta i tlaka

Temperatura, salinitet i tlak utječu na vrijednost disocijacijskih konstanti (Slika 6., Tablica 3.). Pomak u pK vrijednostima dovodi do pomaka u relativnim odnosima molalnosti  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  i  $\text{CO}_3^{2-}$  pri danom pH.

12



Slika 6. Utjecaj temperature, tlaka i saliniteta na  $pK_1$  i  $pK_2$ ; DIC =  $2 \text{ mmol kg}^{-1}$ .

Zaključci sa Slike 6:

- Smanjenjem temperature ili saliniteta dolazi do povećanja  $pK$  vrijednosti.
- Usporedbom morske ( $S = 35$  psu) i slatke ( $S = 0$  psu) vode pri istom pH i temperaturi, molalnost  $\text{CO}_3^{2-}$  u odnosu na molalnost  $\text{CO}_2$  i  $\text{HCO}_3^-$  biti će veća u slatkoj nego u morskoj vodi.

U slučaju da se mijenjaju temperatura i tlak, DIC i TA ostaju stalni. Ovaj primjer podrazumijeva hipotetski abiotički slučaj jer biološki procesi, kao što je primarno nastajanje i kalcifikacija koji mijenjaju DIC i TA u oceanu, nisu uzeti u obzir (Slika 6).

Promjenom temperature s  $25^\circ\text{C}$  na  $0^\circ\text{C}$  dolazi do velikog povećanja  $pK$  vrijednosti dok se promjenom tlaka  $pK$  vrijednost vrlo malo promijeni.

Velika je razlika u molalnostima između  $\text{CO}_3^{2-}$  na površini u odnosu na dubinu oceana. Na površini iznosi  $300\ \mu\text{mol kg}^{-1}$ , a u dubini  $100\ \mu\text{mol kg}^{-1}$ . Razlike su posljedica bioloških procesa koji stvaraju vertikalne gradijente DIC i TA.

Smanjenjem temperature, saliniteta ili tlaka dolazi do povećanja  $pK_1$  ili  $pK_2$  ugljične kiseline.

Tablica 3. Utjecaj saliniteta, temperature i tlaka na vrijednosti  $pK_1$ ,  $pK_2$  te ionskog produkta vode  $pK_w$ .

13

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$S / \text{psu}$	$p / \text{atm}$	$pK_1$	$pK_2$	$pK_w$
25	35	1	5,86	8,92	13,22
25	0	1	6,35	10,33	14,00
0	35	1	6,11	9,38	14,31
0	35	300	5,96	9,29	14,16

### c. Topljivost $\text{CaCO}_3$ i zasićenost morske vode

Stvaranje i otapanje  $\text{CaCO}_3$  u oceanima važna je stavka globalnog ciklusa ugljika i u bliskoj je vezi s kontrolom  $\text{CO}_2$  u atmosferi.  $\text{CO}_2$  iz antropogenih izvora, koji se trenutno akumulira u atmosferi, gotovo je u potpunosti apsorbiran od oceana i neutraliziran reakcijom s  $\text{CaCO}_3$  u morskim sedimentima (tzv. neutralizacija fosilnih goriva).

Glavni faktor stvaranja i otapanja  $\text{CaCO}_3$  je zasićenost morske vode s  $\text{CaCO}_3$ , što je funkcija koncentracije iona. Zasićenje morske vode s  $\text{CaCO}_3$  važan je faktor karbonatnog kemijskog sastava morske vode.

Većina morskog  $\text{CaCO}_3$  nastaje od organizama koji izlučuju kalcit i aragonit u skelet.

Glavni proizvođači kalcita su kokolitoforidi i foraminifera dok su glavni pelagički proizvođači aragonita *Pteropoda*. Kalcit i aragonit su dva oblika (alotopske modifikacije)  $\text{CaCO}_3$ . Kristalna struktura kalcita je romboedarska, dok je aragonita ortorombska. Različita struktura ta dva minerala dovodi do različitih fizikalnih i kemijskih svojstava od kojih je najvažnija topljivost. Lisoklina je kod aragonita uvijek na manjim dubinama nego kod kalcita.

Produkt topljivosti, odnosno konstanta otapanja kalcijevog karbonata definirana je:

$$K_{sp} = b_{sat}(\text{Ca}^+) \cdot b_{sat}(\text{CO}_3^{2-})$$

pri čemu su  $b_{sat}(\text{Ca}^{2+})$  i  $b_{sat}(\text{CO}_3^{2-})$  molalnosti zasićene otopine navedenih iona.

Pri danoj temperaturi, tlaku i salinitetu aragonit je topljiviji od kalcita (Tablica 4.), što se vidi iz sljedećih vrijednosti. Na temperaturi od 25 °C, salinitetu  $S = 35$  psu i tlaku od jedne atmosfere:

$$\begin{aligned} -\lg\left(\frac{K_{sp}}{\text{mol}^2 \text{ kg}^{-2}}\right) &= 6,19 && \text{za aragonit} \\ -\lg\left(\frac{K_{sp}}{\text{mol}^2 \text{ kg}^{-2}}\right) &= 6,37 && \text{za kalcit} \end{aligned}$$

14

Zasićenje morske vode sa kalcijevim karbonatom definirano je:

$$\Omega = \frac{b_{sw}(\text{Ca}^{2+}) \cdot b_{sw}(\text{CO}_3^{2-})}{K_{sp}}$$

pri čemu su  $b_{sw}(\text{Ca}^{2+})$  i  $b_{sw}(\text{CO}_3^{2-})$  molaliteti iona u morskoj vodi.

Ako je  $\Omega < 1$  morska voda je nezasićena, a ako je  $\Omega > 1$  morska voda je prezasićena.

Tablica 4. Molalnost zasićene otopine karbonata kod saliniteta  $S = 35$  psu i molalnosti kalcijevih iona  $b(\text{Ca}^{2+}) = 10,28 \text{ mmol kg}^{-1}$ .

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	$p / \text{atm}$	$b_{\text{sat}}(\text{CO}_3^{2-}) / \mu\text{mol kg}^{-1}$	
		kalcit	aragonit
25	1	41,6	63,0
2	1	41,9	67,0
2	250	69,4	107,0
2	500	111,7	167,0

Kod  $\text{CaCO}_3$  se topljivost povećava smanjenjem temperature. Njegova topljivost povećava se povećanjem tlaka. To je od velike važnosti za raspodjelu  $\text{CaCO}_3$  u morskim sedimentima.

#### d. Ukupna bazičnost oceana

TA u oceanu ovisi o salinitetu. Salinitet se mijenja taloženjem, isparavanjem, dotokom slatke vode, te stvaranjem, odnosno otapanjem leda.

Promjena ukupne bazičnosti oceana ovisi o biogenom taloženju karbonata morskih organizama kao što su kokolitoforidi, foraminifera, *Pteropoda*, koralji te otapanjem kalcificiranog skeleta.

Manje promjene ukupne bazičnosti oceana povezane su s asimilacijom  $\text{N}_2$  od strane biljaka i otpuštanjem otopljenog anorganskog  $\text{N}_2$  od strane organskih komponenata za vrijeme remineralizacije.

15

## 7) Taksonomija i biologija koralja

### **a. Taksonomija:**

Natura

Mundus

Tellusque

Naturalia

Biota

Domena Eukaryota

Carstvo Animalia

Podcarstvo Radiata

Infracarstvo Coelenterata

Koljeno Cnidaria (Žarnjaci)

Podkoljeno Anthozoa (Koralji)

Razred Anthozoa

1. Podrazred Zoantharia

2. Podrazred Alcyonaria

U biosferi živi oko 6000 vrsta taksonomski podjeljenih u dva podrazreda Octocorallia i Hexacorallia. Svi Octocorallia su zadruženi i imaju osmerokračnu simetriju. Predstavnici Hexacorallia imaju šesterokračnu simetriju tj. umnožak broja šest. Osim zadružnih poznati su i solitarni.

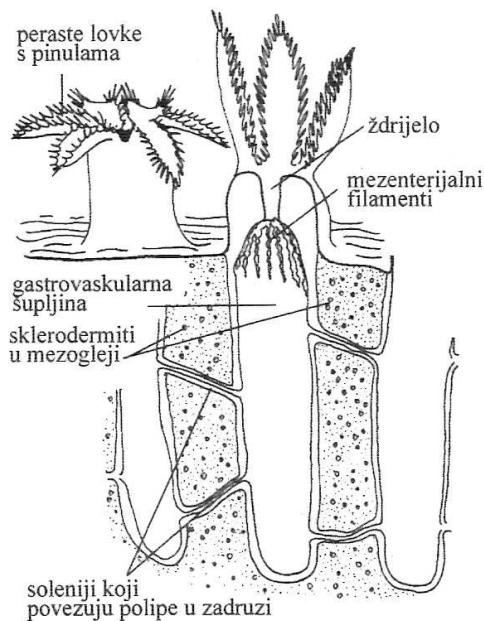
### **b. Biologija koralja:**

Koralji su isključivo morski žarnjaci, koji nemaju generaciju meduza. Žive pojedinačno kao solitarne jedinice ili u zadrugama, odnosno skupinama ili kolonijama. Neke zadruge su vrlo opsežne i udružene s drugim morskim vrstama te ih nazivamo koraljnim grebenima.

Tijelo koralja je polip, podnožnom pločom pričvršćeno za podlogu. Polip je radijalno (zrakasto) simetričan. Sastoji se dva sloja tkiva: vanjskog ektoderma ili epiderma i



unutrašnjeg gastroderma. Ektoderm je jednoslojna epiderma sastavljena od epitelo-mišićnih, žarnih (uklinjenih između epitelo-mišićnih stanica) i intersticijskih stanica.



Slika 7. Unutrašnja građa kolonije koralja.

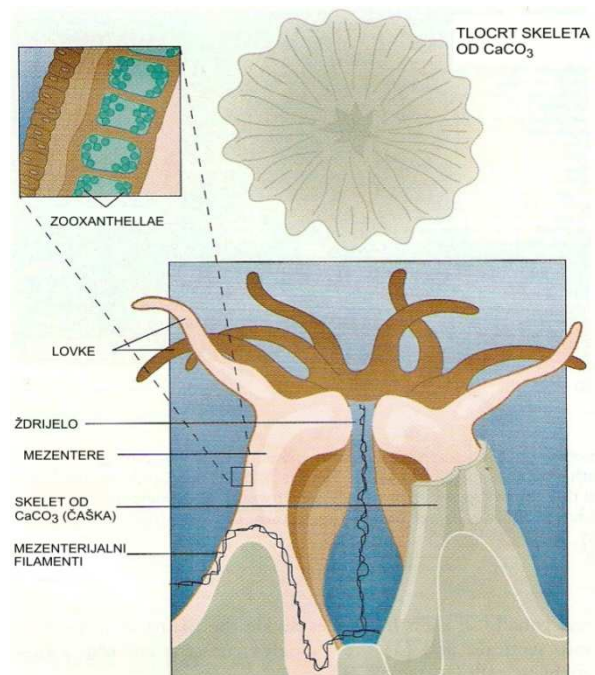
mezogleja. Osnovu zadruge koralja čini mezogleja, koja se zove cenenheim u koju su usađeni polipi. Pojedinačni polipi iz zadruge zovu se antokodiji. Na vršnom dijelu polipa nalaze se usta, okružena lovkama raspoređenih u jedan ili više vijenaca, na koje se nastavlja gastrovaskularna šupljina. Gastrovaskularne šupljine polipa međusobno su povezane endodermalnim sustavom cijevi, solenijama.

Najopsežnije vanjske skelete grade kameni koralji, a unutrašnje zadržni koralji *Alcyonaria*. Kod kamenih koralja donji dio

polipa s bazalnom pločom izgrađuje vrlo složenu kamenu čašku. Iz baze čaške izdiže se vanjski kameni cilindar epiteke. Paralelno s njim epiderma luči cilindar teke, koji se izdiže iz kamene osnovice i duboko usijeca u unutrašnjost polipa, stvarajući cilindrični nabor epiderme. Na osnovici čaške epiderma, zrakasto su raspoređene kamene lamele

U citoplazmi žarne stanice nalazi se žarnica, unutar koje je umetnuta cjevčica s bodežićem. Na vršnom djelu žarnice nalazi se poklopčić, koji je kontraktilnim vlakancima povezan sa žarnicom (knidocilom). Unutrašnjost žarnice ispunjena je otrovnom tekućinom. Pri dodiru sa knidocilom dolazi do izbacivanja žarnice i istodobnog istjecanja tekućine.

Polip iz epiderma izlučuje kalcijev karbonat ( $\text{CaCO}_3$ ) u obliku vapnene epiteke. Ona ima zaštitnu i potpurnu funkciju. Skelet, prema genezi, može biti vanjski, kojeg luči epiderma i unutrašnji, kojeg luči



Slika 8. Prikaz kamenog koralja.

(sklerosepte), stvarajući pri tome nabore epiderma na dnu gastrovaskularne šupljine. U središnjem djelu čaške epiderma izlučuje stožastu kolumelu.

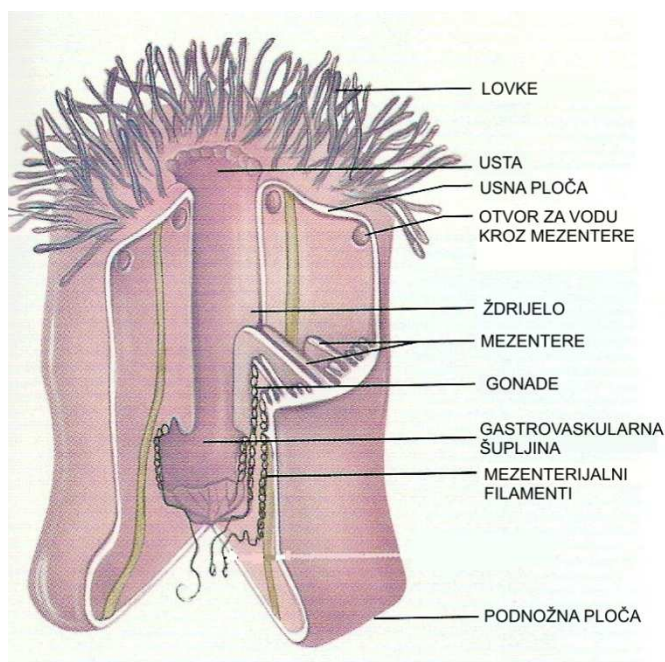
Kod zadružnih koralja iz skupine *Alcyonaria*, u želatinoznom cenenhimu nalaze se sklerodermiti (sitna vapnene tjelešca). Kod nekih koralja oni su slobodni, a kod nekih povezani vapnencem ili rožnatom tvari, gorgoninom.

Mišićni polovi epitelno-mišićnih stanica sa vanjske strane mezogleje i gastrodermelnih stanica s unutrašnje strane preuzeli su funkciju kontrakcija i kretanja tijela te lovki u svim pravcima. Mišićna vlakanca povezana su živčanim stanicama.

Funkciju podražaja i njihovog provođenja imaju vanjska i unutrašnja difuzna mreža živčanih

multipolarnih stanica. Osjetne stanice nalaze se u epidermi, a posebno na lovkama i oko usnog otvora. Nastavci živčanih stanica povezani su sinaptičkim vezama.

Kod koralja, ždrijelo povezuje gastrovaskularnu šupljinu s ustima. Gastrovaskularna šupljina podijeljena je septama. Potpune septe dopiru do ždrijela, a s njima alterniraju nepotpune koje ne dopiru do njega. Hrana ulazi kroz usta, ždrijelo i gastrovaskularnu šupljinu, a probava je ekstracelularna i intracelularna.



Slika 9. Struktura koralja.

Funkciju izmjene plinova i izlučivanja metabolita preuzelo je tijelo polipa.

Koralji se razmnožavaju spolno i nespolno. Gonade se nalaze na septama, a oplodnja je vanjska. Iz oplođenog jajeta razvija se ličinka, planula, koja jedno vrijeme pliva, a zatim se pričvrsti za dno i razvija u pojedinačnog polipa ili u koloniju.

## 8) Utjecaj porasta koncentracije ugljikovog dioksida na koralje

$\Omega$  se smatra glavnim faktorom smanjenja kalcifikacije kod morskih organizama. Zakiseljavanje utječe na kalcifikaciju koralja, smanjujući slobodni  $\text{CO}_3^{2-}$ . Nastanak skeleta od  $\text{CaCO}_3$  kod kamenih koralja je visoko organiziran unutarstanični proces. Kombinira se organski matriks i mineralno taloženje u sezonskom rastu slojeva. Brzina kalcifikacije kontrolirana je kalikoblastnim epihelinom, koji stvara perikristalični fluid (popunjava prostor između epihelina i skeleta). Kalikoblastni epihilum proizvodi organski matriks, prenosi ione kalcija te razgrađuje anorganski  $\text{CaCO}_3$  (DIC). Pretpostavlja se da  $\Omega$  kontrolira kalcifikaciju koralja na razini organizma. Otopina s niskim  $\Omega$  nije energetski povoljna za taloženje  $\text{CaCO}_3$ . Bitna stavka za zdravlje koraljnog grebena je smanjenje  $\Omega$  tijekom stoljeća s 5.3 na 4.4 i daljnji pad sa porastom  $\text{pCO}_2$ . Povećanje  $\text{pCO}_2$  dovelo je do smanjenja pH za 0,1 tijekom zadnjeg stoljeća, čime su se smanjili koncentracija karbonata i  $\Omega$ . Smanjenje pH može dovesti do smanjenja dostupnosti hranjivih tvari (posebno metala) i zakiseljavanja tjelesnih fluida morskih organizama te indirektno utjecati na njihov rast i razvoj. Rezultat zakiseljavanja bio bi smanjena stopa kalcifikacije te smanjenje gustoće skeleta, što znači povećana osjetljivost i mogućnost loma prilikom rada valova. Rast i razvoj bili bi smanjeni. Prijemljivost na bolesti bila bi povećana a otpornost na predatore smanjena. Smanjio bi se, ako ne i onemogućio trodimenzionalni rast koralja.

19

## 9) Utjecaj ugljikovog dioksida na koralje kroz geološka razdoblja

Svih pet masovnih izumiranja utjecala su, kako na koraljne grebene, tako i na ostatak ekosustava. Svako izumiranje ostavilo je Zemlju bez koralja za period od 4 milijuna godina. Intervali su bili toliko veliki da se to razdoblje još naziva i „reef gap“ (koraljne pukotine).

Uzroci izumiranja podijeljeni su na:

- Neovisne o ciklusu ugljika (nuklearne zime, fizikalne katastrofe, promjene razine mora, temperature i saliniteta...)
- Ovisne o ciklusu ugljika (kisele kiše, anoksija, promjena kemije oceana i pH, povećanje količina metana, CO<sub>2</sub>...)

Zakiseljavanje se smatra okidačem za šesto masovno izumiranje, potaknuto antropogenim utjecajem.

Pet masovnih izumiranja jako su utjecala na tijek evolucije na Zemlji i razne su pretpostavke pravih razloga. Nema sumnje da su koraljni grebeni bili pod utjecajem izumiranja.

Izumiranje karakteriziraju osnovne promjene u biljnoj i životinjskoj bioraznolikosti na višim taksonomskim razinama, gdje vrste izumiru tijekom istog geološkog vremenskog razdoblja. Također, karakterizira ih jako spor oporavak vođen evolucijom novih vrsta, prije nego rekolonizacija preživjelih vrsta.

Zabilježena su i manja izumiranja (27 detaljno proučenih) obilježena fosilima. Iako nisu bila globalnih razmjera, neka su bila jednako katastrofalna kao i velika za određeni prostor te su imala veliki utjecaj na koraljni greben.

### **a. Izumiranja kroz geološka razdoblja:**

1. Krajem Ordovicija (prije 434 milijuna godina) izumrlo je oko 60 % vrsta. Mogući razlozi bili su promjena razine mora i kemije te cirkulacije i temperature, ali i glacijacije. Veliki utjecaj na koralje imale su visoke koncentracije CO<sub>2</sub>. Iako su neke vrste preživjele, koraljni grebeni su se oporavili tek za 4-6 milijuna godina.
2. Krajem Devona (prije 360 milijuna godina) mogući uzroci izumiranja bili su pad meteora, niske temperature, promjene razine mora te formiranje ledenih kapa. Koralji su uništeni, iako su sporadično postojali.

3. Krajem Perma (prije 251 milijuna godina) izumrlo je oko 95 % morskih vrsta. Razlozi izumiranja bili se promjene temperature, povećanje koncentracije CO<sub>2</sub>, kisele kiše, manjak kisika (moguće anoksija). Koralji se ponovno javljaju za 10 milijuna godina.
4. Krajem Trijasa (prije 205 milijuna godina) izumrla je 1/3 koralja. Razlozi izumiranja bili su promjena razine mora i kemije oceana, visoke temperature te visoke koncentracije CO<sub>2</sub>. Koralji se ponovno pojavljuju nakon 6-8 milijuna godina.
5. Krajem Krede (prije 65 milijuna godina) izumrlo je 70 % vrsta. Razlozi izumiranja bili su visoka razina mora, kisele kiše, visoke temperature i koncentracije CO<sub>2</sub> te pad meteora i oblaci prašine, koji su doveli planet u stanje dugotrajnog mraka i hladnoće.

## **b. Uzroci izumiranja:**

### **1. Neovisni o ciklusu ugljika:**

- Meteor može uništiti prostor veličine kontinenta, ali i raspoloviti Zemlju.
- „Nuklearna zima“ (oblaci prašine) može nastati padom meteora, uzrokujući mrak i hladnoću kroz dulje vremensko razdoblje. Uz nedostatak svjetlosti, koralji nestanu u razdoblju od 2 tjedna do 6 mjeseci. Smanjenjem temperature u atmosferi, temperature u moru se ne bi puno mijenjale zbog inertnosti oceana.
- Promjene razine mora, padom ispod 130 m, uzrokuju razmještanje koralja. Spada u pozadinske razloge izumiranja.
- Gubitak prostora promjenom razine mora tijekom ciklusa glacijala. Prema današnjim saznanjima nisu imali veliki utjecaj na biološku raznolikost koralja.
- Niske temperature, iako su imale utjecaja, nisu uzrok masovnog izumiranja. Za vrijeme glacijala ocean se ohladio do 6 °C.
- Visoke temperature nisu imale utjecaj, jer je ocean imao gotovo jednaku temperaturu kao danas. U slučaju ekstremno visokih temperatura bilo bi za očekivati da koralje nađemo na velikim dubinama, no ipak nisu nađeni tamo, već u plitkim regijama.
- Nizak ili visok salinitet mogu biti uzrok lokalnog izumiranja, ali ne i masovnog izumiranja.
- Bolesti i toksini uzrokuju lokalna izumiranja.

21

- Vanzemaljski događaji, kao što su UV zračenje i kozmičko zračenje, imaju sposobnost masovnog izumiranja vodenih i kopnenih organizama.

## 2. Ovisni o ciklusu ugljika:

- Kisele kiše jako utječu na koralje i ciklus ugljika, ali nisu uzrok masovnog izumiranja.
- $\text{H}_2\text{SO}_3$  otpušten iz vulkana ili geizira u velikim količinama u ocean može značajno utjecati na koralje, posebno u sinergiji s drugim plinovima.
- Nije dokazano da se manjak kisika ili anoksija ikada dogodila.
- Padom meteora velika količina metana dospjela je u ocean, što je rezultiralo efektom staklenika („green house“).
- Koncentracija ugljikovog dioksida tijekom vremena se mijenjala. Nagla povećanja mogla su biti uzrok masovnog izumiranja.
- Promjena kemije oceana imala je lokalni, ali i globalni utjecaj na koralje.
- Zakiseljavanje ima utjecaj globalnih razmjera.
- Niske koncentracije ugljikovog dioksida znače i nisku stopu fotosinteze, što rezultira niskom koncentracijom kisika i mogućom anoksijom.
- Visokim koncentracijama ugljikovog dioksida dolazi do smanjene stope kalcifikacije te manjeg rasta. Može biti glavni uzrok masovnog izumiranja.
- Sinergija, odnosno međudjelovanje više činitelja najvjerojatniji je scenarij uzroka masovnih izumiranja.

## 10) Zaključak

Za promjene koncentracije CO<sub>2</sub> u atmosferi tijekom prošlih geoloških razdoblja bilo je više mogućih uzroka, ali za povećavanje sa kojim se danas suočavamo odgovoran je antropogeni utjecaj. Za sada je porast CO<sub>2</sub> u okviru 1 ppm na godinu, ali se očekuje porast od 2-6 ppm godišnje, što ne samo da može ugroziti koraljni greben, već može biti uzrok još jednog masovnog izumiranja.

Zakiseljavanje ne utječe samo na koralje, školjkaše, puževe i druge kalcificirajuće organizme, već i na fiziologiju ostalih morskih organizama.

Tijekom geoloških razdoblja koralji nisu razvili prilagodbu na promjene u atmosferi i oceanu, već su nestali na nekoliko milijuna godina.

Predviđa se da će sadašnje povećanje CO<sub>2</sub> u oceanu unutar nekoliko desetljeća biti uzrok šestog masovnog izumiranja, ukoliko se ne poduzmu neki ozbiljni koraci u smanjenju koncentracije CO<sub>2</sub>.

## 11) Literatura

1. Castro P., Huber M. E., *Marine Biology*, McGraw-Hill, 2005.
2. Cvitaš T., *Priroda*, **90** (880) (2000) 27-31.
3. Fabricius K. E. (2008) Theme section on "Ocean Acidification and Coral Reefs". *Coral Reefs* 27:455-457.
4. Habdija I., Primc-Habdija B., Radanović I., Vidaković J., Kučinić M., Špoljar M., Matoničkin R., Miliša M., *Protista-Protozoa i Metazoa-Invertebrata*, Meridijani, Samobor, 2004.
5. <http://crosbi.znanstvenici.hr/datoteka/302336.KrajcarBronic-ljetnaskola2007.pdf>.
6. <http://sn2000.taxonomy.nl/>
7. Jokiel P. L., Rodgers K. S., Kuffner I. B., Andersson A. J., Cox E. F., Mackenzie F. T. (2008) Ocean acidification and calcifying reef organisms: a mesocosm investigation. *Coral Reefs* 27:473-483.
8. Marubini F., Ferrier-Pages C., Furla P., Allemand D. (2008) Coral calcification responds to seawater acidification: a working hypothesis towards a physiological mechanism. *Coral Reefs* 27:491-499.
9. Miller S. A., Harley J. P., *Zoology*, McGraw-Hill, 2002.
10. National Academy of Engineering, National Research Council, "The Carbon Dioxide Dilemma: Promising Technologies and Policies", National Academic Press, 2003.
11. Raven P. H., Johnson G. B., *Biology*, McGraw-Hill, 1996.
12. *Tehnička enciklopedija*, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, Zagreb, 1997.
13. *The Corals of the Mediterranean*, Oceana, 2006.
14. Veron J. E. N. (2008) Mass extinctions and ocean acidification: biological constraints on geological dilemmas. *Coral Reefs* 27:459-472.
15. Viličić D., *Fitoplankton u ekološkom sustavu mora*, Školska knjiga, Zagreb, 2003.
16. Zeebe R. E., Wolf-Gladrow D., *CO<sub>2</sub> in Seawater: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*, Elsevier Oceanography Series, 2001.